Über
die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Thionaphtenderivate und auf die zu diesen führenden Ausgangsmaterialien.

Von

Dr. Anton BEŻDZIK.

Über
die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Thionaphtenderivate und auf die zu diesen führenden Ausgangsmaterialien.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Anton BEŹDZIK

aus Pabianice (Russ. Polen).

ACAD. LITHUAN. PUBL.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei

—

1910

Kochanym Rodzicom.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Paul Friedländer im chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien ausgeführt.

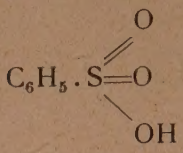
Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinem hoch verehrten Lehrer meinen innigsten und bleibenden Dank auszusprechen für all das Wohlwollen und die freundliche Unterstützung, die er mir jederzeit im Laufe dieser Arbeit und während meines ganzen Studienganges zuteil werden ließ.

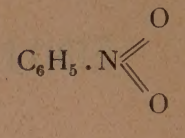
EINLEITUNG.

Von den Schwefelverbindungen der aromatischen Reihe waren die praktisch verwertbaren Sulfosäuren lange Zeit die am häufigsten dargestellten und am eingehendsten untersuchten Derivate. Erst in der Folge schlossen sich daran drei Gruppen von schwefelhaltigen Farbstoffen, von denen die jüngsten erst vor zwei Jahren dargestellt und näher untersucht wurden. Es sind dies erstens die Thioninfarbstoffe der Methylenblaugruppe, zweitens die sogenannten Schwefelfarbstoffe, drittens die Thionaphtenfarbstoffe. Infolge der technischen Bedeutung dieser Farbstoffgruppen gewannen auch die einfachen Schwefelderivate der aromatischen Reihe größeres Interesse, und während bis dahin nur einzelne Repräsentanten in wissenschaftlichen Abhandlungen beschrieben waren, schien es nun wünschenswert, die einzelnen Körpergruppen einer sorgfältigen Untersuchung zu unterziehen.

In den bis jetzt bekannten Schwefelverbindungen finden wir den Schwefel mit sehr verschiedener Valenz an Kohlenstoff gebunden. In den Sulfosäuren dürfen wir sechswertigen Schwefel annehmen und wenn wir die analogen aromatischen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zum Vergleich heranziehen, läßt sich die

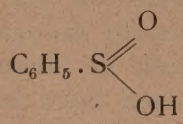
Benzolsulfosäure mit dem Nitrobenzol in Parallele stellen.

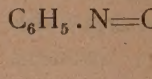




Beide Verbindungen stellen einen gesättigten Zustand des Schwefels resp. Stickstoff vor und sind chemisch in vergleichbarer Weise durch eine gewisse Indifferenz im Verhalten zu Sauerstoff und durch Beständigkeit ausgezeichnet.

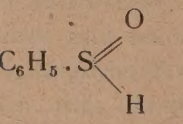
In den sauerstoffärmer Sulfinsäuren nehmen wir vierwertigen Schwefel an und können diese Verbindungen mit den dreiwertigen Stickstoff enthaltenden Nitrosoverbindungen vergleichen:

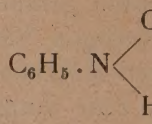




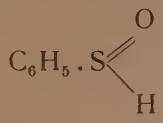
Beide sind wesentlich reaktionsfähiger als die Sulfo- resp. Nitroverbindungen, was sich namentlich darin zeigt, daß sie imstande sind, den Sauerstoff weit leichter abzugeben als die gesättigten Sauerstoffderivate.

In der Stickstoffreihe kennen wir seit einiger Zeit auch die wasserstoffreichen Hydroxylaminverbindungen, für welche in der Schwefelreihe ein Analogon bisher fehlt. Als solches könnte man allenfalls das hypothetische Phenylmerkaptanoxyd betrachten:





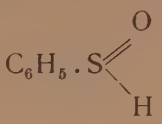
und nach den Erfahrungen am Phenylhydroxylamin, welches die Überführung seines Sauerstoffatoms in andere Bindungen gestattet, könnte man erwarten, daß auch eine Verbindung



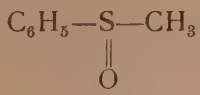
das gleiche Verhalten zeigen und unter Verlust von Sauerstoff in ein Merkaptan übergehen würde. Letzteres würde nach dieser Auffassung mit einer aromatischen Amidoverbindung in Parallele zu stellen sein:

$C_6H_5 . SH$ $\qquad$ $C_6H_5 . NH_2$,

Schwefelverbindungen vom Typus



sind bisher allerdings noch nicht beobachtet worden, und es ist zweifelhaft, ob sie existenzfähig sind. Dagegen kennen wir seit längerer Zeit Substanzen, welche als die Alkyl- [1] oder Aryläther [2] derselben aufzufassen sind. Es sind dies die sogenannten Sulfoxyde, welche durch vorsichtige Oxydation von Sulfiden entstehen und z. B. der Formel



[1] Von Saizew 1866 entdeckt; Ann. d. Ch. **139,** 354; **144,** 148 (1867); Wissinger, Ber. **20,** Ref. 364 (1887).

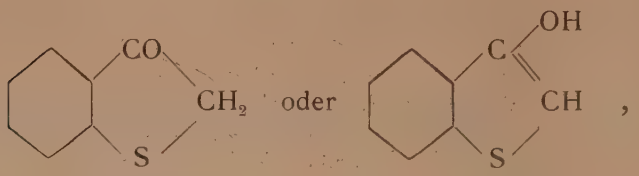
[2] O. Hinsberg, Ber. **36,** 109; **41,** 2836–39.

entsprechen. Von diesen Verbindungen sind bisher nur sehr wenige Repräsentanten dargestellt worden, aber aus den Angaben [1], die darüber vorliegen, geht doch schon hervor, daß sich diese Substanzen durch eine besondere Reaktionsfähigkeit auszeichnen und zur Umsetzung Veranlassung geben, bei welcher der Sauerstoff sich vom Schwefel loslöst.

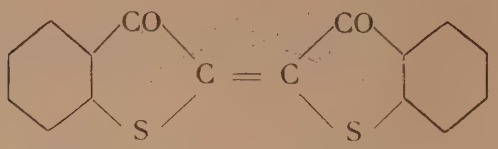
Ich habe mir in der folgenden experimentellen Untersuchung zur Aufgabe gemacht, eine größere Zahl derartiger Verbindungen darzustellen, indem ich gewisse Oxydationsmittel auf aromatische Sulfide einwirken ließ. Ich wählte hiefür erstens (I.) eine größere Anzahl von sogenannten Phenylthioglykolsäuren und Naphthylthioglykolsäuren

C_6H_5—S . CH_2 . COOH , $C_{10}H_7$—S . CH_2 . COOH ;

ferner (II.) das α-Oxythionaphthen,



welches sich aus Phenylthioglykolsäure durch Wasserabspaltung erhalten läßt, drittens (III.) den Thioindigo von der Formel :



[1] O. Hinsberg, Ber. d. d. chem. Ges. **36,** 109; **41,** 2836–39.

Es stellte sich heraus, daß die unter (I.) genannten Verbindungen durch gewisse Oxydationsmittel leicht in die gesuchten Sulfoxydderivate

$$C_6H_5.S.CH_2COOH \longrightarrow C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{S}.CH_2.COOH \ ,$$

überführt werden können, von denen ich mehrere dargestellt und ausführlich beschrieben habe.

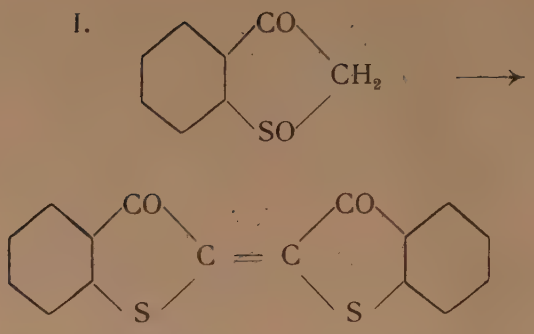
Die Untersuchung derselben zeigte, wie überraschend locker in ihnen der Sauerstoff an Schwefel gebunden ist. Es genügt, sie mit schwach angesäuertem Wasser zu erwärmen, um eine Atomverschiebung herbeizuführen, und zwar wandert das Sauerstoffatom der Gruppe

$$\underset{\underset{O}{\|}}{S}$$

an das benachbarte Kohlenstoffatom, die Bindung zwischen Schwefel und Kohlenstoff wird gelöst und die Verbindung zerfällt in gleich viele Moleküle von Merkaptan und Glyoxylsäure:

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{S}.CH_2.COOH = C_6H_5.SH + O:CH.COOH \ .$$

Es gelingt jedoch bei Abschluß von Wasser, die Zersetzung in eine andere Richtung zu leiten. Trägt man die Arylsulfoxydessigsäure in der Kälte in konzentrierte Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure ein, so erfolgt gleichzeitig unter Abspaltung von Wasser eine Ringschließung. Intermediär bildet sich vermutlich die Verbindung (I),

I. 

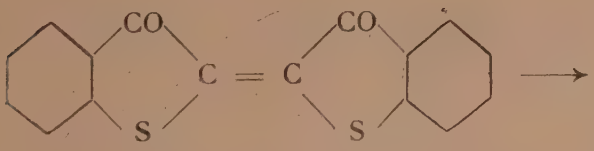
bei welcher aber wahrscheinlich ebenfalls eine Übertragung des Sauerstoffs der Gruppe

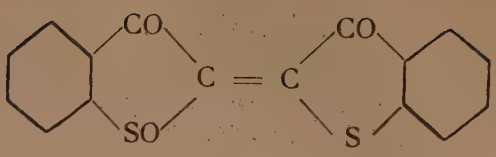
auf —CH_2— erfolgt. Das Endresultat der Reaktion ist die Bildung von Thioindigofarbstoffen, die um so glatter erfolgt, je mehr der aromatische Kern durch substituierende Gruppen vor der sulfonierenden Wirkung der Schwefelsäure geschützt wird. Im experimentellen Teil habe ich dies bei einer Anzahl von Sulfoxydessigsäuren näher beschrieben.

Wesentlich komplizierter ist die Zersetzung, welche die Phenylsulfoxydessig-o-karbonsäure unter gewissen Bedingungen erfährt. Sie liefert beim Erhitzen auf höhere Temperatur (zweckmäßig in einem Gemisch von geschmolzenem wasserfreiem Kalium- und Natriumacetat) einen rotbraunen Farbstoff, der mit Alkalien blauviolette Salze liefert. In ihm ist jedenfalls bereits eine Ringschließung unter Bildung eines Thionaphtenringes eingetreten, denn es gelang mir, denselben Farbstoff auch durch eine eigentümliche Oxydation des Oxythionaphtens zu erhalten, nämlich bei der Einwir-

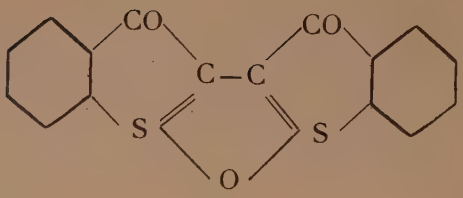
kung von Luftsauerstoff auf dessen alkalische Lösung, während das Oxythionaphten mit allen anderen gebräuchlichen Oxydationsmitteln leicht und quantitativ in Thioindigo übergeht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich unter diesen Umständen auch das Oxythionaphten wie ein einfaches Sulfid verhält und der Sauerstoff der Luft sich zunächst mit dem Schwefel verbindet.

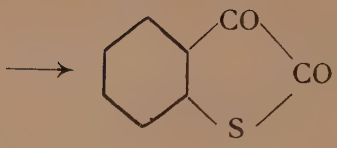
Im Anschluß an diese Oxydation des Oxythionaphtens untersuchte ich endlich auch die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Thioindigo selbst, in dem ja gleichfalls ein wenn auch sehr kompliziertes Sulfid vorliegt. Um überhaupt eine Einwirkung auf diesen widerstandsfähigen Farbstoff herbeizuführen, war es notwendig, sehr energische Oxydationsmittel anzuwenden, wie konzentrierte Salpetersäure oder Chromsäure. Unter diesen Bedingungen tritt aber gleichfalls ein Sauerstoffatom in das Molekül ein, und da der entsprechende Körper sich außerordentlich leicht in Thioindigo zurückverwandeln läßt, mithin den Thionaphtenring enthält, dürfte auch hier die Oxydation am Schwefel erfolgt sein, womit die leichte Abgabe des Sauerstoffs unter Rückbildung von Thioindigo sowie die Bildung von Thionaphthenchinon bei der Einwirkung von Alkalien am besten in Einklang zu bringen ist. Diese Reaktionen dürften sich durch folgende Formelbilder veranschaulichen lassen:





oder





EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung von aromatischen Sulfoxydessigsäuren.

Zur Gewinnung dieser Verbindungen habe ich die aromatischen Thioglykolsäuren [1] als Ausgangsmaterialien verwendet. Dieselben waren zum Teil schon durch frühere Arbeiten bekannt, zum Teil stellte ich sie nach den beiden von P. Friedländer [1] angegebenen Methoden neu her. Sie sind zugänglich erstens aus den entsprechenden aromatischen Merkaptanen durch Umsetzung mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung, zweitens aus Aminoverbindungen durch Diazotieren derselben, Umsetzen mit Thioglykolsäure und Zersetzen der entstehenden Diazoglykolate in der Hitze. Die Säuren sind durchgängig gut krystallisierende Verbindungen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Für die Oxydation derselben zu den entsprechenden Sulfoxydessigsäuren bediente ich mich nach verschiedenen Versuchen der Methode von O. Hinsberg [2], bei welcher hochprozentiges Wasserstoffsuperoxyd als Oxydations-

[1] P. Friedländer und A. Chwala, Monatsh. f. Chem. **28**, 247–280 (1907).

[2] Ber. d. deutschen chem. Ges. **36**, 109; **39**, (1906), 1060; **41**, 2836.

mittel verwendet wird. Man erhält zwar beim vorsichtigen Arbeiten mit Natriumhypochloritlösung dieselben Resultate, doch führt hier ein Überschuß des Oxydationsmittels zu weitergehenden Zersetzungen, während Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte in wässeriger Lösung die gebildeten Sulfoxydessigsäuren nicht weiter angreift. Die Stärke des verwendeten Wasserstoffsuperoxydes wurde in bekannter Weise durch Filtration mit Permanganat vorher festgestellt. Ich verfuhr in allen Fällen so, daß die betreffenden Thioglykolsäuren in wenig Wasser in allen Fällen gelöst und mit einem Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte 12–24 Stunden sich selbst überlassen wurden. Hierauf wurde vorsichtig (kalt) mit Salzsäure angesäuert und die abgeschiedene Sulfoxydessigsäure abfiltriert, auf Ton getrocknet und meistenteils aus einem wasserfreien, indifferenten Lösungsmittel umkrystallisiert.

Im Vergleich zu den aromatischen Thioglykolsäuren zeichnen sich die Sulfoxydessigsäuren durchgängig durch eine größere Löslichkeit in Wasser aus sowie durch eine größere Zersetzlichkeit. Schon beim längeren Erwärmen mit Wasser, schneller mit verdünnten Säuren, tritt die in der Einleitung angegebene Spaltung in Merkaptan und Glyoxylsäure ein. Die gleiche Zersetzung, die sich leicht durch das Auftreten von Gasbläschen erkennen läßt, erfolgt beim trockenen Erhitzen. Infolgedessen fallen die Schmelzpunkte dieser Verbindungen fast stets nicht sehr scharf aus und variieren etwas, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Die alkalischen Lösungen der Säuren sind beständiger und liefern gut charakterisierte Salze. Die einzelnen Verbindungen dieser Gruppe beschreibe ich nachstehend ausführlicher.

Darstellung von Naphthyl- resp. Phenylthioglykolsäuren.

α-Naphthylthioglykolsäure,

Diese Säure wurde durch Reduktion des α-Naphtylsulfochlorides und Kondensation des so erhaltenen α-Naphtylmerkaptans mit Chloressigsäure gewonnen.

$$C_{10}H_7 . SO_2 . Cl + 6\,H = C_{10}H_7 . SH + 2\,H_2O + HCl$$

$$C_{10}H_7SNa + Cl . CH_2 . COONa =$$

$$= C_{10}H_7 . S . CH_2 . COONa + NaCl .$$

25 g α-Naphthylsulfochlorid wurden in Eisessig gelöst, mit 75 g Zinngranalien und 130 ccm 43 Vol. % Salzsäure (1,19 spezifisches Gewicht) versetzt. Die durch Salzsäure ausgefällte Menge des Sulfochlorides wurde durch Zusatz von Eisessig wieder in Lösung gebracht und das Ganze ca. 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich das Fortschreiten der Reaktion dadurch kundgab, daß sich das in Säure unlösliche Merkaptan in Form von gelblichen, an der Oberfläche schwimmenden Tröpfchen ausschied. Nachdem alles Zinn in Lösung gegangen war, wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich das Merkaptan als gelbliches Öl absetzte. Dieses wurde zur Zerstörung

eventuell gebildeter Zinnverbindungen des Merkaptans mehrmals mit salzsäurehaltigem heißem Wasser gewaschen. Nun wurde das α-Naphthylmerkaptan in viel Natronlauge (es löst sich darin schwer) gelöst. Die Lösung, die durch abgeschiedenes alkaliunlösliches Naphthyldisulfid (zu welchem sich das Merkaptan schon beim Stehen an der Luft merklich oxydiert) getrübt war, wurde filtriert und mit einer alkalischen Lösung von 13 g Monochloressigsäure einige Minuten lang erwärmt, bis eine herausgenommene kleine Probe mit rotem Blutlaugensalz keinen Niederschlag von Disulfid mehr gab, ein Zeichen, daß alles Naphthylmerkaptan mit der Chloressigsäure in Reaktion getreten war. Falls die beiden Lösungen zu verdünnt sind, bleibt das entstandene α-naphthylthioglykolsaure Natrium in Lösung ; ist die alkalische Lösung aber genügend konzentriert, so scheidet es sich gleich beim Zusammenbringen beider Lösungen in Form eines weißen voluminösen Niederschlages ab, da es in konzentrierter Natronlauge schwer löslich ist. In beiden Fällen wurde die freie α-Naphthylthioglykolsäure durch Ansäuern mit Salzsäure als nahezu weißer, krystallinischer Niederschlag erhalten. Er wurde einige Zeit mit Salzsäure gekocht, wiederum in Natronlauge gelöst, die Lösung zur Entfernung geringer organischer Verunreinigungen mit Äther geschüttelt und aus ihr die Säure durch Ansäuern gefällt, abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute betrug hier 15 g.

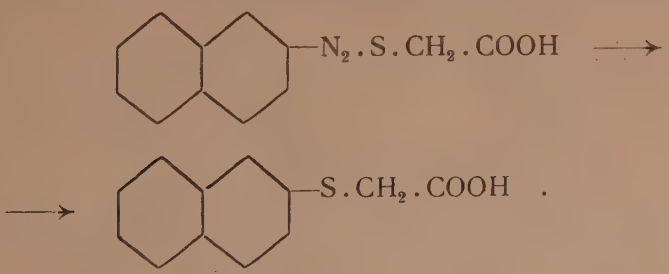
Die Säure ist in Äther, Chloroform, Alkohol, Benzol, Toluol und Xylol sehr leicht löslich, weniger in Ligroïn und sehr schwer in Wasser. Durch wiederholtes Lösen in Natronlauge oder Sodalösung und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol kann sie in Form von weißen Blättchen erhalten werden, die bei 105° schmelzen.

0,1605 g Substanz lieferten
0,3895 g CO_2 und 0,0727 g H_2O.
0,1464 g Substanz lieferten
0,3553 g CO_2 und 0,0663 g H_2O.
0,2138 g Substanz lieferten
0,2256 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2S$:		Gefunden:	
C	66,01 %	66,18 %	66,22 %
H	4,62 %	5,07 %	5,06 %
S	14,70 %		14,49 %

β-Naphthylthioglykolsäure,

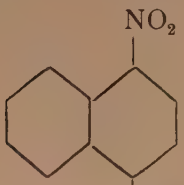
Wird β-Naphthylamin in der üblichen Weise diazotiert, mit Thioglykolsäure [1] und darauf mit Natriumacetat versetzt, so erhält man glatt das β-Naphthyldiazothioglykolat, welches beim Kochen unter Stickstoffentwicklung in die β-Naphthylthioglykolsäure übergeht:



[1] P. Friedländer und A. Chwala, Monatsh. f. Chem. **28**, 249–250 (1907).

Sie fällt aus der Lösung als ein harziger Niederschlag aus. Dieser wird kalt abgesaugt, in ammoniakalischem Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure zersetzt, wobei sich die Säure in gelblichen Flocken abscheidet. Diese werden abgesaugt, etwas mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 91° C.

1,4-Nitronaphthylthioglykolsäure,



Um diese Säure zu gewinnen, kondensiert man reines 1,4-Nitrochlornaphthalin mit Thioglykolsäure. Es werden 2 Mol. Nitrochlornaphthalin in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. thioglykolsaurem Natrium und 1 Mol. Soda erhitzt. Der Umsatz findet nach folgender Gleichung statt:

$$2\,C_{10}H_6(NO_2)^1Cl^4 + HS.CH_2.COONa + Na_2CO_3 =$$
$$= C_{10}H_6(NO_2)^1(S.CH_2.COONa)^4 + 2\,NaCl +$$
$$+ CO_2 + H_2O \quad .$$

5 g Nitrochlornaphthalin werden heiß in Alkohol gelöst, die Lösung mit 2,5 g neutralisierter Thioglykolsäure versetzt und allmählich eine konzentrierte Lösung von 1,25 g Soda hinzugefügt. Nach ca. einstündigem Erhitzen unter Rückflußkühlung, während dessen die

Lösung merklich dunkler wurde, ließ sich an einer herausgenommenen Probe konstatieren, daß der größte Teil des alkaliunlöslichen Ausgangsmaterials sich in ein alkalilösliches Produkt verwandelt hat. Nun wurde die ganze Reaktionsmasse in alkalisches Wasser gegossen, vom entstandenen geringen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Nitronaphthylthioglykolsäure als grüngelber Niederschlag ausschied. Die Ausbeute der auf Ton getrockneten Säure betrug etwas über 4 g.

Zur Reinigung wurde sie in heißem Xylol gelöst, von dem an der Glaswandung haftenden Rückstand abfiltriert und das Filtrat bis zum Erkalten stehen gelassen. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle wurden in heißem Wasser unter Zusatz von Natriumcarbonat gelöst, die Lösung mit Tierkohle bis zur Entfärbung gekocht, dann filtriert, aus dem Filtrate die Säure mit Salzsäure gefällt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die dabei erhaltenen gelben Nädelchen schmelzen bei 178–179° und sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sowie in heißem Wasser löslich. Das Resultat der Analyse war folgendes:

0,1020 g Substanz lieferten
0,2050 g CO_2 und 0,0330 g H_2O.
0,1073 g Substanz lieferten
0,0978 g $BaSO_4$.

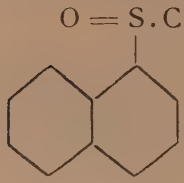
Berechnet für $C_{12}H_9O_4NS$:	Gefunden:
C 54,71 %	54,81 %
H 3,44 %	3,62 %
S 12,18 %	12,51 %.

Die Phenylthioglykolsäuren werden gerade so wie die Naphthylthioglykolsäuren dargestellt.

Es gibt noch eine vierte Methode [1] zur Darstellung von aromatischen Thioglykolsäuren, indem man ein aromatisches Merkaptan als Natriumsalz in wässeriger Lösung mit überschüssiger neutralisierter Monochloressigsäure in der Kälte zusammenbringt und bis zur Vollendung der Kondensation noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion geht glatt und ziemlich quantitativ. Darauf wird das Ganze mit Salzsäure versetzt, der ausgefallene voluminöse Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und wie üblich durch Umkrystallisieren weiter gereinigt.

Naphthylsulfoxydessigsäuren.

α-Naphthylsulfoxydessigsäure,



Von den beiden isomeren α- und β-Naphthylsulfoxydessigsäuren zeichnet sich der erstere durch eine größere Beständigkeit in Wasser aus.

Zu ihrer Darstellung werden 3,3 g α-Naphtylthioglykolsäure in 25 ccm Wasser mit 3,3 g kalzinierter Soda gelöst, bei 10° mit 7 ccm 20 %-igem Wasserstoffsuperoxyd (Gewichtsprozent) versetzt und über Nacht bei derselben Temperatur stehen gelassen. Dann wird das Ganze in der Kälte mit 50 %-iger Schwefelsäure schwach angesäuert, der breiige Niederschlag stark ab-

[1] G. Müllers Dissert. Zürich 1905.

gesaugt, etwas mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich flache, perlmutterglänzende Nadeln bilden, die bei 154° unter Aufschäumen schmelzen, in Alkohol leicht löslich sind, weniger in kaltem Wasser und sehr schwer in Äther. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 3,5 g.

Analyse:

0,2100 g Substanz lieferten
0,4764 g CO_2 und 0,0895 g H_2O.
0,2325 g Substanz lieferten
0,2352 g $BaSO_4$ (nach Carius).

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3S$:	Gefunden:
C 61,53 %	61,85 %
H 4,27 %	4,73 %
S 13,67 %	13,86 %.

β-Naphthylsulfoxydessigsäure,

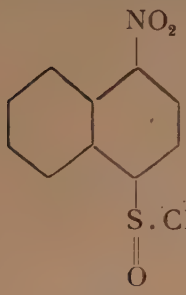
Zur Darstellung dieser Säure wurden 2,18 g β-Naphthylthioglykolsäure in 100 ccm heißem Wasser mit 2,18 g kalzinierter Soda gelöst. Es ist erforderlich, die Lösung rasch in fließendem Wasser abzukühlen, weil sonst ein Teil des Natriumsalzes der β-Naphthylthioglykolsäure ausfallen und sich der Oxydation mit H_2O_2 entziehen würde. Ist die Temperatur auf etwa 40° gesunken, so gibt man 10 ccm 20 %-iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu, kühlt ununterbrochen bis auf 10° weiter ab und läßt

über Nacht stehen. Es wurde hierauf von der geringen Trübung abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert, der ausgefallene Niederschlag sofort abgesaugt und etwas mit kaltem Wasser ausgewaschen. Dann löste ich den stark abgepreßten Kuchen in wenig Alkohol bei 50°, gab ein bischen Wasser bis zur schwachen Trübung hinzu und filtrierte. Um die Säure in absolut reinem Zustande zu erhalten, versetzte ich das Filtrat nochmals bis zur starken Trübung mit Wasser, erwärmte wiederum auf 50°, wobei sie in Lösung ging, und ließ es bis auf 20° erkalten. Die bei dieser Temperatur auskrystallisierten quadratischen Blättchen wurden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und auf Ton und zuletzt über konzentrierter Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,5 g. Die Säure schmilzt unter langsamer Entwicklung von Bläschen bei 122°. Sie ist in Alkohol sehr leicht löslich, weniger in Äther und sehr schwer in Benzol. In heißem Wasser ist sie zersetzlich. Die Analyse ergab richtige Zahlen:

0,2110 g Substanz lieferten
0,4760 g CO_2 und 0,0843 g H_2O
0,1598 g Substanz lieferten
0,1605 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3S$:		Gefunden:
C	61,53 %	61,52 %
H	4,27 %	4,43 %
S	13,67 %	13,76 %.

1,4-Nitronaphtylsulfoxydessigsäure,



0,5 g 1,4-Nitronaphthylthioglykolsäure wurden in 5 ccm Wasser mit 0,5 g kalzinierter Soda gelöst, in der Kälte mit 5 ccm 20 %-igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und stehen gelassen. Am andern Tage wurde filtriert, vorsichtig (kalt) mit Salzsäure angesäuert, der bröckelige Niederschlag abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,5 g. Aus Essigäther umkrystallisiert, bildet die Substanz hellgelbe Nädelchen, die bei 172° unter starkem Aufschäumen schmelzen. Sie sind in heißem Wasser ziemlich schwer, in heißem Alkohol leicht, aber unter teilweiser Zersetzung löslich. Leicht löslich sind sie ferner in heißem Essigäther und sehr schwer in Benzol und Ligroïn.

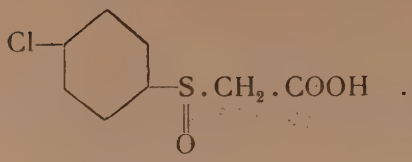
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1306 g Substanz lieferten
0,1061 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_9O_5NS$:	Gefunden:
S 11,47 %	11,13 %.

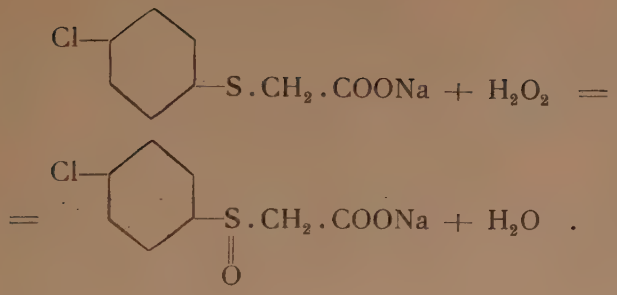
Phenylsulfoxydessigsäuren, deren Spaltungs- und Kondensationsprodukte.

p-Chlorphenylsulfoxydessigsäure,



Zur Darstellung von p-Chlorphenylsulfoxydessigsäure wurden 4 g p-Chlorphenylthioglykolsäure [1] vom Schmelzpunkt 112–114° in 20 ccm Wasser mit 4 g kalzinierter Soda gelöst, in der Kälte (bei zirka 10°) mit 15 ccm 20 %-igem Wasserstoffsuperoxyd (Gewichts-Prozent) versetzt und ungefähr 12 Stunden bei derselben Temperatur stehen gelassen. Die Lösung muß während der Oxydation einen kleinen Überschuß an Soda enthalten, damit nicht etwa durch schwefelsäurehaltiges Wasserstoffsuperoxyd freie Chlorphenylthioglykolsäure abgeschieden wird. Man säuert hierauf die filtrierte Lösung mit einem sehr geringen Überschuß an Salzsäure (bei ca. 10°) an, saugt den abgeschiedenen Krystallbrei sofort ab, wäscht ihn etwas mit kaltem Wasser und trocknet auf Ton. Die Ausbeute betrug 2 g.

[1] P. Friedländer und A. Chwala, Monatsh. f. Chem. **28**, 273 (1907).



Um das Produkt rein zu erhalten, habe ich es in heißem Benzol gelöst, filtriert, mit dem gleichen Volumen heißem Ligroïn versetzt und bis zum Erkalten stehen gelassen. Es krystallisierten weiße, durchscheinende, zackige Blättchen aus, die bei 124° unter Gasentwicklung schmolzen. Sie sind ziemlich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, aber unter teilweiser Zersetzung löslich. Ferner lösen sie sich leicht in Alkohol und Essigäther, weniger gut in Benzol, noch weniger in Äther und sehr schwer in Ligroïn. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

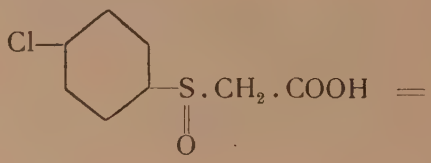
0,2638 g Substanz lieferten 0,2866 g $BaSO_4$
0,1343 g Substanz lieferten 0,0883 g AgCl.

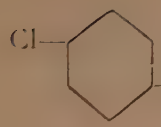
Berechnet für $C_8H_7O_3ClS$:	Gefunden:
Cl 16,28 %	16,26 %
S 14,64 %	14,88 %.

Zersetzung der p-Chlorphenylsulfoxydessigsäure durch verdünnte Schwefelsäure.

Um den Verlauf der Zersetzung aromatischer Sulfoxydessigsäuren beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren und die entstehenden Endprodukte kennen zu

lernen, ging ich von der p-Chlorphenylsulfoxydessigsäure aus. Zu diesem Zwecke löste ich 2 g derselben in sehr verdünnter Schwefelsäure, worauf die klare Lösung beim weiteren Erwärmen stark milchig trübe wurde. In diesem Augenblick begann sie stark merkaptanähnlich zu riechen. Da eine herausgenommene Probe zeigte, daß das Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen überdestilliert, erwärmte ich das Ganze noch 5 Minuten am Rückflußkühler und destillierte hierauf den flüchtigen Teil mit Wasserdämpfen über. Im Destillate fand sich ein Öl vor, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Einen kleinen Teil des Öles versuchte ich in verdünntem Alkohol zu lösen und mit Bleiacetatlösung zu fällen. Es entstand ein schwerlöslicher, hellgelber Niederschlag, wie er für Phenylmerkaptan charakteristisch ist. Um mich aber sicher davon zu überzeugen, daß wirklich ein Phenylmerkaptan vorliegt, versuchte ich das Disulfid desselben darzustellen. Ich löste den andern Teil des Öles in ziemlich konzentrierter Natronlauge und versetzte ihn mit Ferricyankaliumlösung. Sofort fiel ein milchiger Niederschlag aus, der bald krystallinisch wurde. Diesen Niederschlag schüttelte ich mit Petroläther aus und filtrierte den getrennten Auszug. Nach dem Verdunsten des Petroläthers krystallisierte ich den zurückgebliebenen Rückstand zweimal aus Ligroïn bis zum konstanten Schmelzpunkt 82-83° um. Theoretisch müßte die Spaltung folgendermaßen verlaufen:

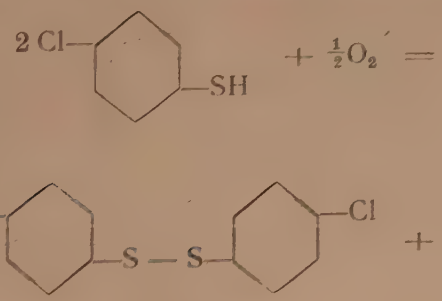




In dem nicht in Wasserdämpfen übergegangenen Teil konnte ich die Glyoxylsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin nachweisen, indem ich das in Wasser schwerlösliche Phenylhydrazon derselben erhielt:

$$C_6H_5 - NH . NH_2 + OCH . COOH =$$
$$= C_6H_5 . NH . N : CH . COOH + H_2O .$$

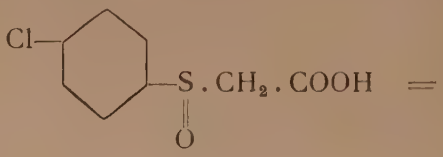
Das p-Chlorphenylmerkaptan ist ein farbloses Öl, welches mit Wasserdämpfen leicht überdestilliert und sich an der Luft sehr langsam zu Disulfid oxydiert, indem es sich mit einem weißen Häutchen überzieht:

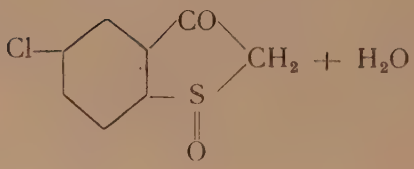


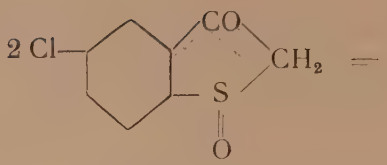
Das p-Dichlorphenyldisulfid ist in Äther sehr leicht löslich, weniger löslich in Petroläther und krystallisiert aus Ligroïn in sehr schönen, weißen Stäbchen, die bei 82–83° schmelzen und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind. Leider reichten die erhaltenen Substanzmengen zu Analysen nicht aus.

Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf p-Chlorphenylsulfoxydessigsäure.

Die Kondensation der p-Chlorphenylsulfoxydessigsäure zum 5,5-Dichlorthioindigo mittels Chlorsulfonsäure erfolgt glatt und nahezu quantitativ, da das Chlor hier sowie auch in den andern Stellungen die Sulfonierung fast vollständig hintanhält. Die Kondensation geht unter Wasserabspaltung vor sich und zwar nach folgendem Schema :







$+ 2\,H_2O$.

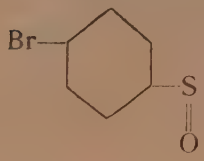
Dieser Farbstoff zeigte, in Tetrachloräthan gelöst, ein Maximum der Absorption bei der Wellenlänge 560,2 μμ.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1211 g Substanz lieferten 0,1508 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_6O_2S_2Cl_2$:	Gefunden:
S 17,59 %	17,09 %.

p-Bromphenylsulfoxydessigsäure,



2 g p-Bromphenylthioglykolsäure[1] vom Schmelzpunkt 117° wurden mit 100 ccm Wasser angerührt und mit 2 g kalzinierter Soda in Lösung gebracht, dann bei ca. 10° mit 10 ccm 20 %-igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und weiter wie bei der Darstellung der p-Chlorphenylsulfoxydessigsäure behandelt. Die hierbei erhaltene Ausbeute betrug 2 g. Für die weitere Reinigung wurde das so gewonnene Produkt aus viel heißem Benzol umkristallisiert, wobei sich weiße, abgestumpfte Nädelchen bildeten, die bei 140° unter Entwicklung von Gasbläschen schmolzen und sich sehr leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwerer in Benzol und sehr schwer in Ligroïn lösen. In heißem Wasser sind sie leicht, aber unter teilweiser Zersetzung löslich.

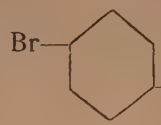
[1] P. Friedländer und A. Chwala, Monatsh. f. Chem. **28**, 274 (1907).

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

0,2028 g Substanz lieferten 0,1806 g $BaSO_4$
0,1358 g Substanz lieferten 0,0980 g AgBr.

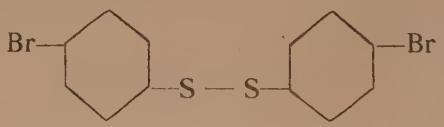
Berechnet für $C_8H_7O_3BrS$:		Gefunden:
S	12,16 %	12,20 %
Br	30,42 %	30,72 %.

Bei der Zersetzung der p-Bromphenylsulfoxydessigsäure durch verdünnte Schwefelsäure in der Hitze erhielt ich das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige und schon bekannte p-Bromphenylmerkaptan [1]



welches bei 75° schmilzt und in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat einen amorphen, gelben Niederschlag gibt. Aus Alkohol kristallisiert es in naphthalinähnlichen Blättchen, welche wenig in heißem Wasser, etwas mehr in Petroläther löslich sind. An der Luft oxydiert es sich langsam zu 4-Dibromphenyldisulfid [2].

Das p-Bromphenylmerkaptan löst sich in Alkalien etwas leichter als das analoge ölige p-Chlorderivat. Das 4-Dibromphenyldisulfid,

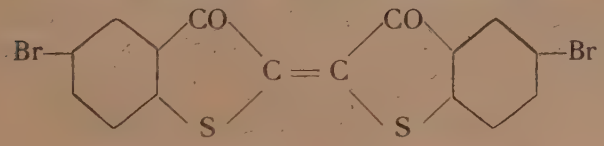


[1] Ann. d. Chem. **156**, 327; Beilstein, III. Aufl., Bd. II, S. 793.
[2] Ann. d. Chem. **156**, 328; Beilstein, III. Aufl., Bd. II, S. 815.

wurde analog dem 4-Dichlorphenyldisulfid dargestellt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin blieb der Schmelzpunkt des p-Dibromphenyldisulfides bei 95–96° konstant. Es bildet weiße Prismen, die sehr leicht in Äther, schwerer in Petroläther löslich sind. Mit Wasserdämpfen destilliert es nicht über.

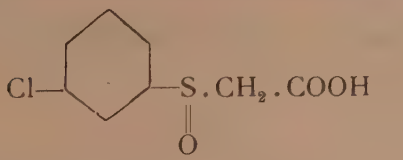
Es ist dies der zweite vollkommen genügende Beweis, daß die aromatischen Sulfoxydessigsäuren beim Erwärmen mit verdünnten Säuren (fast quantitativ) in ein aromatisches Merkaptan und Glyoxylsäure zerfallen.

Die Kondensation der p-Bromphenylsulfoxydessigsäure mit Chlorsulfonsäure erfolgt ebenfalls glatt und unter guter Ausbeute an 5,5-Dibromthioindigo



In Tetrachloräthan gelöst, zeigte dieser Farbstoff ein Maximum der Absorption bei der Wellenlänge 569,8 μμ. Leider reichte die erhaltene Substanzmenge zur Analyse nicht aus.

m-Chlorphenylsulfoxydessigsäure,



4 g m-Chlorphenylthioglykolsäure [1] vom Schmelzpunkt 78° wurden in 17 ccm Wasser mit 4 g kalzinierter

[1] P. Friedländer und A. Chwala, Monath. f. Chem, **28**, 273 (1907).

Soda gelöst, bei ca. 10° mit 16 ccm 20 %-igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und bis zum anderen Tage bei derselben Temperatur stehen gelassen. Darauf wurde die entstandene geringe Trübung abfiltriert, das Filtrat in der Kälte vorsichtig mit Salzsäure schwach angesäuert, der ausgefallene Niederschlag gut abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Die Ausbeute betrug 3 g.

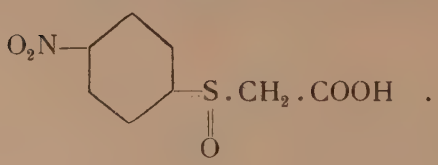
In der Mutterlauge ist noch ein Teil der m-Chlorphenylsulfoxydessigsäure enthalten, den man durch Ausschütteln mit Benzol gewinnen kann.

Aus Benzol umkristallisiert bildet sie flache Nädelchen, die bei 107° unter langsamer Gasentwicklung schmelzen. Sie ist in Alkohol und Essigäther sehr leicht löslich, etwas weniger in Benzol und sehr schwer in Ligroïn. In heißem Wasser löst sie sich unter teilweiser Zersetzung. Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen :

0,3164 g Substanz lieferten 0,3470 g $BaSO_4$.
0,1449 g Substanz lieferten 0,0951 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_7O_3ClS$:	Gefunden :
S 14,64 %	15,03 %
Cl 16,28 %	16,24 %.

p-Nitrophenylsulfoxydessigsäure,



Von den Nitrophenylsulfoxydessigsäuren habe ich die p-Verbindung chemisch rein dargestellt. Wie bei

den andern Substitutionsprodukten, ist auch hier das p-Nitroderivat am beständigsten.

4 g p-Nitrophenylthioglykolsäure [1] vom Schmelzpunkt 152–153° wurden in 60 ccm Wasser mit 4 g kalzinierter Soda gelöst und in der Kälte mit 20 %-igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Am andern Tage wurde (kalt) mit Salzsäure schwach angesäuert, der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Die Ausbeute betrug 4 g. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Essigäther erhielt ich die Säure vollkommen rein als längliche, flache, schwach gelbe Prismen, die bei 170° unter Aufschäumen schmelzen. Sie sind in heißem Wasser (aber unter teilweiser Zersetzung), in Alkohol und Essigäther leicht löslich, sehr schwer in Äther und fast unlöslich in Benzol und Ligroïn.

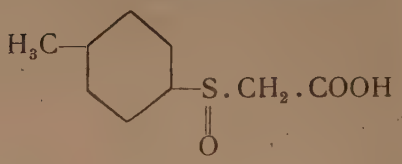
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1344 g Substanz lieferten
0,1360 g $BaSO_4$.
0,2097 g Substanz lieferten
11,5 ccm N bei 25° und 758 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_5NS$:		Gefunden:
S	13,97 %	13,93 %
N	6,11 %	6,31 %.

[1] P. Friedländer und A. Chwala, Monatsh. f. Chem. **28**, 274 (1907).

p-Tolylsulfoxydessigsäure,



Die Tolylsulfoxydessigsäuren sind in wässeriger Lösung wenig beständig, noch unbeständiger ist die Phenylsulfoxydessigsäure. Bisher habe ich von diesen vier Säuren die beständigste, die p-Tolyl-Verbindung, in reinem Zustande dargestellt und der Analyse unterworfen.

1,75 g p-Tolylthioglykolsäure [1] vom Schmelzpunkt 91–95° wurden in 50 ccm Wasser mit 1,8 g Soda gelöst, bei 10° mit 7 ½ ccm 20 %-igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und über Nacht bei derselben Temperatur stehen gelassen. Dann wurde das Ganze (kalt) mit Salzsäure in sehr geringem Überschuß angesäuert und bis zum Auskristallisieren in der Kälte stehen gelassen. Die abgeschiedenen, auf Ton getrockneten Kristalle wogen 1 g. Aus der Mutterlauge gewann ich noch 0,75 g p-Tolylsulfoxydessigsäure, indem ich sie mit Chloroform ausschüttelte, den Auszug zum Teil verdunsten ließ und ihn dann mit Petroläther versetzte.

Aus Benzol kristallisiert die Säure in weißen, quadratischen Täfelchen, welche bei langsamer Ausführung der Schmelzpunktbestimmung bei 106° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Ein Aufschäumen trat erst bei 120–130° ein. Die Kristalle sind in Alkohol und Äther sehr leicht löslich, weniger in Benzol, Essigäther und

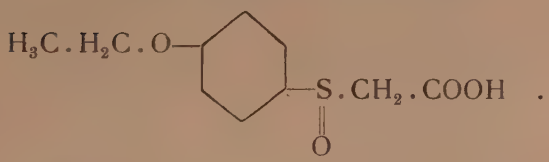
[1] P. Friedländer und A. Chwala, Monatsh. f. Chem **28**, 269 (1907).

Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Wasser und sehr schwer in Ligroïn und Petroläther.

0,4808 g Substanz lieferten
0,9608 g CO_2 und 0,2148 g H_2O.
0,2315 g Substanz lieferten
0,2769 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3S$:	Gefunden :
C 54,54 %	54,50 %
H 5,05 %	4,96 %
S 16,16 %	16,39 %.

p-Äthoxysulfoxydessigsäure,



4 g p-Äthoxyphenylthioglykolsäure [1] vom Schmelzpunkt 66° wurden in 120 ccm Wasser mit 4 g kalzinierter Soda gelöst, bei 10–15° mit 15 ccm 20 %-igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und 24 Stunden bei derselben Temperatur stehen gelassen. Es wurde hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert und der ausgeschiedene Krystallbrei abgesaugt, mit kaltem Wasser etwas ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute betrug 4 g.

Um die Säure für die Analyse in ganz reinem Zu-

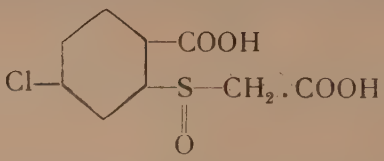
[1] Aus p-Phenetidin, Darstellungsweise wie bei β-Naphtylthioglykolsäure oder p-Tolylthioglykolsäure (Friedländer und Chwala, Monatsh. f. Chem. 1907, Seite 269).

stande zu erhalten, habe ich sie in Essigäther gelöst, filtriert, das Filtrat mit 25 ccm 10 %-iger Natronlauge ausgeschüttelt und den alkalischen Auszug (kalt) mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei anfangs ein Öl ausfiel, welches aber in wenigen Minuten kristallinisch wurde. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Essigäther erhielt ich milchweiße, schwere Prismen, welche bei 125° unter Gasentwicklung schmolzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Essigäther, dagegen sehr schwer in Äther.

0,3179 g Substanz lieferten
0,6113 g CO_2 und 0,1402 g H_2O.
0,3048 g Substanz lieferten
0,3169 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4S$:		Gefunden :
C	52,63 %	52,44 %
H	5,26 %	4,90 %
S	14,03 %	14,24%.

4-Chlorphenyl-2-sulfoxydessig-1-karbonsäure,



4 g 4-Chlorphenyl-2-thioglykol-1-karbonsäure [1] vom Schmelzpunkt ca. 200° wurden in 20 ccm Wasser mit 4 g kalzinierter Soda gelöst, mit 15 ccm 20 %-igem

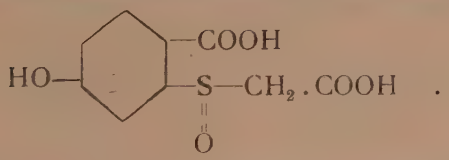
[1] Darstellungsweise (aus p-Chloranthranilsäure) analog der Phenylthioglykol-o-karbonsäure: A. Chwala, Dissert. (Zürich 1905), Seite 55–60.

Wasserstoffsuperoxyd, wie schon zu wiederholten Malen angegeben, oxydiert und in bekannter Weise weiter behandelt, wobei eine Ausbeute von 4 g erzielt wurde. Aus verdünntem Alkohol wurde das Produkt in kleinen, flachen, länglichen Kriställchen erhalten, die bei 175° unter Gasentwicklung schmolzen. Sie sind in heißem Alkohol leicht löslich, weniger in Äther und Essigäther und fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Die 4-Chlorphenyl-2-sulfoxydessig-1-karbonsäure ist in heißem Wasser etwas beständiger als die oben erwähnten nicht o-karboxylierten Halogenderivate. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2722 g Substanz lieferten 0,2358 g $BaSO_4$
0,1338 g Substanz lieferten 0,0745 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_7O_5ClS$:		Gefunden:
S	12,19 %	11,87 %
Cl	13,52 %	13,77 %.

4-Phenol-2-sulfoxydessig-1-karbonsäure,



Im Gegensatz zu den früher beschriebenen Säuren läßt sich diese bei vorsichtigem Arbeiten sogar aus heißem Wasser umkristallisieren.

Zu ihrer Darstellung wurde 1 g 4-Phenol-2-thioglykol-1-karbonsäure[1] vom Schmelzpunkt 223° in 10 ccm

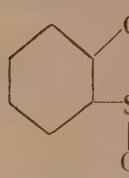
[1] Darstellung aus p-Phenolanthranilsäure, analog der Phenylthioglykol-o-karbonsäure: A. Chwala, Dissert. (Zürich 1905), Seite 55–60.

Wasser mit 1,5 g kalzinierter Soda gelöst, in der Kälte mit 6 ccm 20 %-igem Wasserstoffoxyd versetzt und stehen gelassen. Am andern Tage wurde das Ganze mit Salzsäure schwach angesäuert, der ausgefallene Kristallbrei abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,6 g. Aus der Mutterlauge kann man durch mäßiges Konzentrieren bei gelinder Temperatur oder Aussalzen noch etwas an Säure gewinnen. Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus heißem Wasser erhielt ich milchweiße Prismen, die bei 182–183° unter Gasentwicklung schmolzen. Sie sind in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig leicht löslich, schwerer in Essigäther und Chloroform, und fast unlöslich in Äther, Aceton, Benzol, Ligroin, Petroläther und Xylol. Sie ergaben bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2339 g Substanz lieferten
0,3806 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.
0,1211 g Substanz lieferten
0,1152 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_8O_6S$:	Gefunden :
C 44,26 %	43,95 %
H 3,28 %	3,02 %
S 13,11 %	13,03 %.

Phenylsulfoxydessig-o-karbonsäure,



Zur Darstellung dieser Säure wurden 5 g Phenylthio-

glykol-o-karbonsäure[1] vom Schmelzpunkt 205° in 15 ccm Wasser mit 5 g Soda gelöst und bei 10–15° mit 12,5 ccm 20 %-igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Nach 24-stündigem Stehen bei derselben Temperatur wurde das Ganze mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei ein anfänglich öliger Niederschlag ausfiel, der nach dem Festwerden abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 4,2 g. Die Mutterlauge enthält noch einen Teil der Säure, den man durch Ausschütteln mit Essigäther gewinnen kann. Die Säure bildet bei der Kristallisation aus Essigäther weiße Blättchen, welche bei 159° schmelzen. Sie ist in heißem Wasser löslich und darin kurze Zeit ziemlich beständig. In Alkohol löst sie sich leicht, in Essigäther zwar langsam aber reichlich, dagegen fast gar nicht in Äther, Benzol und Ligroïn. Der Analyse unterworfen, ergaben die aus Essigäther erhaltenen Kriställchen folgende Resultate:

0,2263 g Substanz lieferten
0,3970 g CO_2 und 0,0749 g H_2O.
0,2180 g Substanz lieferten
0,2242 g $BaSO_4$.

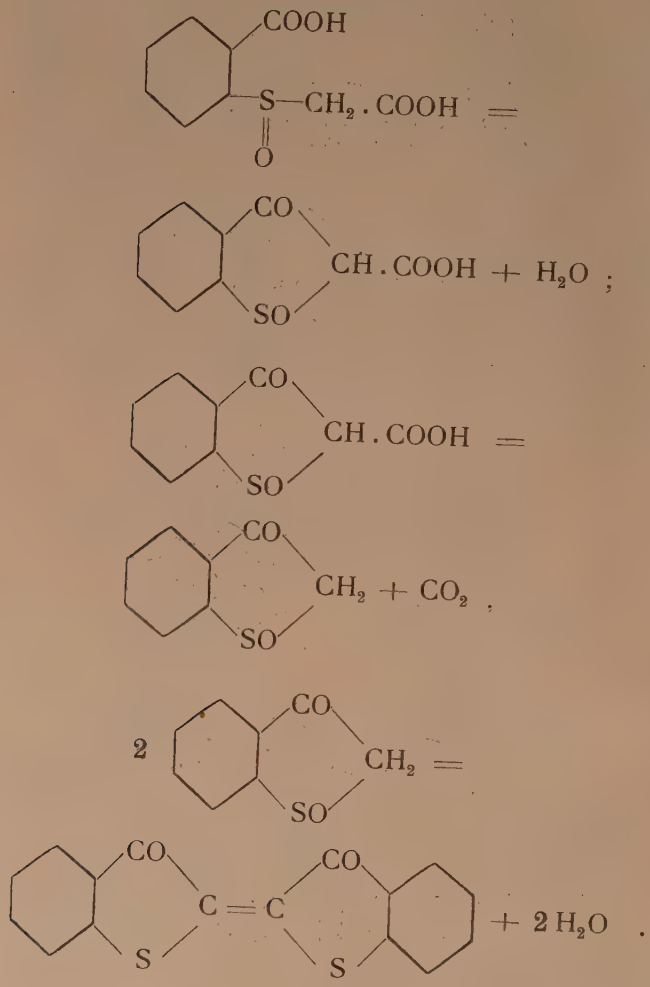
Berechnet für $C_9H_8O_5S$:	Gefunden:
C 47,37 %	47,84 %
H 3,51 %	3,67 %
S 14,03 %	14,13 %.

Berechnet für $\frac{1}{100}$ Mol. (2,28 g) 20,00 ccm Normalnatronlauge,

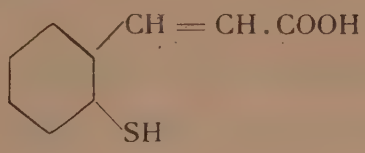
Verbraucht bei der Titration 19,83 ccm Normalnatr.

[1] Müller, Dissert. Zürich 1905; A. Chwala, Dissert. (Zürich 1905), Seite 55–60.

Kondensiert man die Phenylsulfoxydessig-o-karbonsäure in der Kälte mit wenig Schwefelsäurechlorhydrin, so erhält man Thioindigo. Man darf vermuten, daß die Reaktion nach folgendem Schema unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd verläuft:

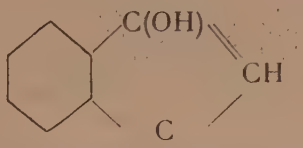


Erhitzt man aber das trockene Natriumsalz der Phenylsulfoxydessig-o-karbonsäure in einem Gemisch von einem Teil wasserfreiem Natrium- und zwei Teilen Kaliumacetat längere Zeit bis auf höchstens 250°, bis die violette Farbe nicht mehr zunimmt, so erhält man, wenn auch in geringer Ausbeute, ein in heißem Wasser mit rotvioletter Farbe lösliches Natriumsalz, welches auf Zusatz von Natronlauge in flimmernden, goldglänzenden Kriställchen ausfällt. Vermutlich ist dies ein am Schwefel oxydierter Thioindigo. Derselbe Farbstoff bildet sich, wenn auch nur in Spuren, beim Trocknen (im Dampftrockenschrank) der feuchten o-Merkaptanphenylzimtsäure



,

sowie durch eine eigentümliche Oxydation des α-Oxythionaphtens



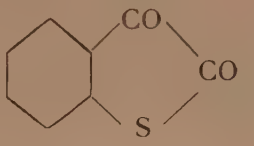
mit Hilfe von Luft in stark alkalischer Lösung (10–20%-iger Natronlauge). Er läßt sich küpen und färbt in der Küpe vegetabilische Fasern rein blau. Versetzt man eine Lösung des Natriumsalzes in wenig heißem Wasser mit Schwefel- oder Salzsäure im Überschuß, so scheidet sich die freie Säure des Farbstoffes als gelbroter Niederschlag aus, welcher am besten auf Ton getrocknet wird. Diese Farbstoffsäure kristallisiert aus heißer Solvent-

naphta in feinen, faserigen, braunroten Nadeln, welche bei 300° noch nicht schmelzen und gegen Alkalien außerordentlich empfindlich sind, indem sie schon durch das Alkali des Glases etwas blau gefärbt werden. Ihr Bariumsalz wurde so dargestellt, daß ich sie in mäßig verdünntem heißen Alkohol mit überschüssigem Bariumhydroxyd versetzte, den Überschuß durch Einleiten von Kohlendioxyd in das unlösliche Bariumkarbonat verwandelte und heiß filtrierte, worauf sich das Bariumsalz aus dem Filtrate beim Erkalten in schönen, grünlich fluoreszierenden, goldglänzenden Kriställchen ausschied. Leider reichte mir die kleine Quantität des erhaltenen Farbstoffes nicht aus zur Analyse.

Oxydation von Thioindigo mit rauchender Salpetersäure.

Verrührt man Thioindigopaste in Eisessig mit rauchender Salpetersäure im Porzellanmörser, bis eine klare Lösung entstanden ist und läßt diese bis zum andern Tag stehen, so erhält man einen Brei. Er wurde über Asbest abgesaugt, mit etwas Alkohol und Äther ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Auf diese Weise erhielt ich feine, hellrote Nädelchen, welche kaum in Äther, schwerer in Alkohol und Benzol, etwas leichter in Xylol und Chloroform, leichter in Nitrobenzol und Eisessig löslich sind. Von konzentrierter Schwefelsäure wird dieser Farbstoff mit violetter Farbe gelöst und beim Verdünnen mit Wasser als gelbrote Flocken abgeschieden. Erwärmt man ihn aber mit konzentrierter Schwefelsäure, so schlägt die rotviolette Farbe in Blau um. Durch Wasserzusatz fallen die für Thioindigo

charakteristischen rotvioletten Flocken aus. Das Oxydationsprodukt verliert dabei seinen aufgenommenen Sauerstoff, indem es sich in Thioindigo zurückverwandelt. Beim Küpen geht der Farbstoff ebenfalls in Thioindigo über. Durch Kochen des Oxydationsproduktes mit 10 %-iger Natronlauge erhält man als das Endprodukt Oxythionaphten



.

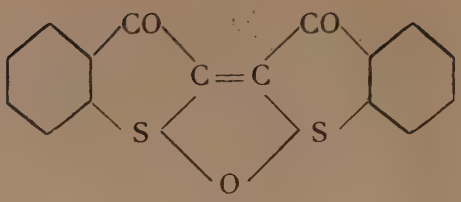
Daraus ersieht man, daß das aufgenommene Sauerstoffatom wahrscheinlich am Schwefel sitzt und bei der alkalischen Zersetzung auf das benachbarte Kohlenstoffatom übertragen wird.

Die Analysen des oxydierten Thioindigos ergaben folgende Zahlen:

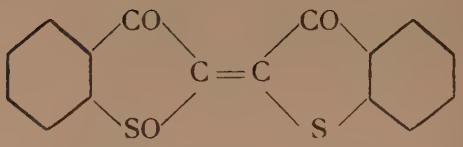
0,1446 g Substanz lieferten
0,3230 g CO_2 und 0,0353 g H_2O.
0,1980 g Substanz lieferten
0,2940 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_8O_3S$:		Gefunden:
C	61,54 %	60,92 %
H	2,56 %	2,71 %
S	20,51 %	20,35 %.

Der mit konzentrierter Salpetersäure entstandene sauerstoffreichere Thioindigo hat wahrscheinlich folgende Formel:



oder



Mit Chromsäure oxydiert, nimmt der Thioindigo ebenfalls nur ein Sauerstoffatom in das Molekül auf.

CURRICULUM VITAE.

Geboren wurde ich, Anton Beździk, römisch-katholischen Bekenntnisses, am 7. Juni 1879 zu Pabianice in Russisch-Polen.

Den ersten Unterricht erhielt ich in der dortigen Stadtschule. Im November 1893 trat ich als Praktikant in die Fabrik «Pabianicer Aktiengesellschaft für chemische Industrie» (vormals Schweikert und Fröhlich) ein, wo ich bis zum Ende des Jahres 1901 verblieb. Vom 1. Januar 1902 bis zum 31. Dezember 1906 war ich Betriebs- und Laboratoriumsleiter der «chemischen Fabrik Wola Krysztoporska» bei Petrikau in Russisch-Polen. Zu Beginn des Jahres 1907 begab ich mich nach Wien und studierte an der dortigen Universität 5 Semester Chemie, Physik, Mineralogie und Philosophie. Zu gleicher Zeit bekleidete ich die Stelle eines ersten Assistenten bei Professor Dr. Paul Friedländer am k. k. Technologischen Gewerbemuseum. Am 21. September 1908 bestand ich an der k. k. II Oberrealschule zu Krakau als Externist die Reifeprüfung. Im Winter- und Sommersemester 1909–1910 bezog ich die Universität Freiburg in der Schweiz, wo ich am 14. Mai 1910 die mündliche Doktorprüfung bestand.

Während meines Studiums veröffentlichte ich in den Mitteilungen der k. k. Akademie der Wissenschaften in Wien und in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin folgende Abhandlungen:

Über einige Derivate des Thionaphtens.

Über indigoide Farbstoffe.

Über indigoide und indolignoide Farbstoffe der Naphthalinreihe und deren Spaltungsprodukte (Oxynaphthaldehyde).

Über indigoide Farbstoffe der Anthracenreihe.

Als Lehrer ehre ich Herrn Dr. Emanuel Fröhlich, Fabrikdirektor der « Pabianicer Aktiengesellschaft für chemische Industrie » und die Herren Professoren :

In Wien : Becke, Friedländer, Herzig, Jodl, Lang, Lippmann, Pollack, Skraup und Wegscheider.

In Freiburg : Baumhauer, Bistrzycki, von Estreicher und von Kowalski.

Allen diesen Herren spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulusdruckerei.